Über die Einwirkung von Borchlorid auf einige aromatische Quecksilberverbindungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT VON

WILHELM GEISLER

AUS LANGENBIELAU IN SCHLESIEN.

BERLIN.

Druck von M. Driesner. Klosterstr. 50.

1892.

Referent:
Professor Dr. Michaelis.

Seinem lieben Onkel

Herrn Fabrikbesitzer C. Leuchtenberger

aus Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Zum Aufbau der aromatischen Verbindungen mit anorganischen Radikalen haben sich als besonders geeignet die aromatischen Quecksilberverbindungen gezeigt, die sich sehr leicht mit anorganischen Chloriden umsetzen.

Diese Reaktion ist von A. Michaelis zur Darstellung von aromatischen Verbindungen der Stickstoffgruppe als allgemein giltig erwiesen und es sind nach dieser Methode schon fast alle Nichtmetalle in aromatische Verbindungen eingeführt worden.

So erhielt A. Michaelis in Gemeinschaft mit P. Becker die ersten aromatischen Borverbindungen, nachdem vorher schon C. Councler Versuche angestellt hatte, durch die Friedel-Craft'sche Reaktion zu solchen Verbindungen zu gelangen, was jedoch zu keinem positiven Resultat geführt hatte.

A. Michaelis und P. Becker erhielten durch Einwirkung von Borchlorid auf Quecksilberdiphenyl im zugeschmolzenen Rohr bei höherer Temperatur ein Phenylborchlorid $C_6 H_5 B Cl_2$, eine an der Luft schwach rauchende, bei 175° siedende Flüssigkeit, welche durch Eintragen in Wasser, ja schon durch die Feuchtigkeit der Luft zu einer Säure $C_6 H_5 B(OH)_2$ der Phenylborsäure zersetzt wird. Letztere ist ein aus Wasser in schönen Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 204°, der, trotzdem er nur schwachen Säurecharakter besitzt, schön krystallisierende, beständige Salze zu bilden vermag.

Die Säure wirkt stark antiseptisch und verwandelt sich bei längerem Stehen im Exsiccator in das Anhydrid, das Phenylboroxyd $C_6 H_5 . BO$, das auch durch Zersetzen der bei der

Gewinnnng des Phenylborchlorids über 200° übergehenden Flüssigkeit mit Wasser gewonnen wird.

Durch Eintragen von Phenylborchlorid in überschüssigen absoluten Alkohol wird ein Diaethylester von der Formel $C_6H_5B(OC_2H_5)_2$ erhalten, der eine angenehm riechende, bei 176° siedende Flüssigkeit darstellt, die durch Feuchtigkeit sehr leicht in Phenylborsäure umgewandelt wird.

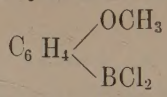
Analog entsteht bei der Einwirkung von Chlorbor auf p-Quecksilberditolyl ein p-Tolylborchlorid $CH_3.C_6H_4.BCl_2$, eine bei gewöhnlicher Temperatur schmelzende und bei 200° siedende Substanz. Mit Wasser zersetzt liefert dieses Chlorid p-Tolylborsäure, eine bei 240° schmelzende in kleinen Nadeln krystallisierte Verbindung.

A. Michaelis und J. Rabinerson haben vor kurzem dann noch die Einwirkung von Borchlorid auf p-Quecksilberdianisyl studiert.

Letztere Verbindung wurde auf analoge Weise wie Quecksilberdiphenyl aus p-Bromanisol und Natriumamalgam dargestellt.

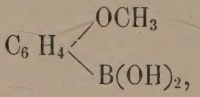
Während die Einwirkung von Chlorbor auf Quecksilberdiphenyl erst bei höherer Temperatur vor sich geht, findet bei der Einwirkung auf Quecksilberdianisyl schon bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständige und glatte Reaktion statt.

Das erhaltene p-Anisylborchlorid



ist im reinen Zustande eine farblose Flüssigkeit, die bei 182° unter einem Druck von 170 mm siedet, beim Abkühlen krystallinisch erstarrt und bei 30° dann wieder schmilzt.

Mit Wasser zersetzt, bildet das Chlorid eine p-Anisylborsäure



eine aus heissem Wasser in schönen weissen Tafeln krystallisierende Substanz, die bei 201° – 203° schmilzt. Bemerkenswert ist, dass diese Säure im Gegensatz zur Phenylborsäure nicht die Fähigkeit besitzt Salze oder ein Oxyd zu bilden.

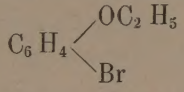
Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis habe ich nun auch die Einwirkung von Borchlorid auf das p-Quecksilberdiphenetyl untersucht und auch entsprechende isomere o-Verbindungen dargestellt.

Im ersten Teil meiner Arbeit habe ich mich mit der Darstellung der betreffenden Quecksilberverbindungen beschäftigt, während der zweite Teil die durch die Einwirkung von Chlorbor resultierenden Borverbindungen umfasst.

Para-Quecksilberverbindung des Phenetols.

Zur Darstellung dieser Verbindung bedurfte ich einer grösseren Menge von p-Bromphenetol, das ich mir auf verschiedene Weise hergestellt habe, worüber ich zunächst berichten will.

Darstellung von p-Bromphenetol



Lippmann[1]) erhielt diese Verbindung aus p-Bromphenol, Kali und Bromaethyl. Auch ich habe mich teilweise dieser Methode bedient, besonders aber die Verbindung nach dem Verfahren, welches A. Michaelis und Weitz zur Darstellung des p-Bromanisol angegeben, dargestellt.

100 g Phenetol, das bei 172° siedete, wurde im Rundkolben in ca. 250 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Wasser übergossen und nach und nach die berechnete Menge Brom (131 g) unter gutem Schütteln und Abkühlen durch kaltes Wasser hinzugefügt.

Das Reaktionsprodukt wurde durch Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natrium gereinigt und vom Schwefelkohlenstoff durch Abdestillieren auf dem Wasserbade befreit.

Durch fraktionierte Destillation des durch Chlorcalcium getrockneten Produkts erhält man einen Teil, der zwischen 227° und 233° siedet und welchen ich zur Darstellung der Quecksilberverbindung benutzte.

Auf einem dritten Wege erhielt ich das p-Bromphenetol, indem ich vom p-Phenetidin ausgehend, die Amidogruppe

[1]) Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. 1870. 548.

vermittelst der bekannten Sandmeyer'schen Reaktion durch Brom ersetzte.

Das p-Phenetidin ist leicht zugänglich durch Verseifen des Phenacetins mit alkoholischer Kalilauge. Da das p-Bromphenetol ziemlich leicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist, reinigte ich es durch Destillieren im Dampfstrom und befreite es von den nebenbei gebildeten Phenolen durch Schütteln mit Kalilauge.

Das so erhaltene Bromprodukt ist von sehr reiner Beschaffenheit, jedoch liess die Ausbeute sehr zu wünschen übrig, da ich von 30 g Phenetidin nur etwa 12—15 g Bromverbindung erhielt, weshalb ich mich auch ausschliesslich der beiden vorhin genannten Methoden zur Darstellung grösserer Mengen bediente.

---

p-Quecksilberdiphenetyl.

$Hg(C_6H_4.OC_2H_5)_2$.

Diese Verbindung wird ebenso wie Quecksilberdianisyl unter Anwendung von p-Bromphenetol erhalten.

100 g des letzteren wurden in 80 g Steinkohlentheer (kfl. Xylol vom Siedep. 140°) gelöst, mit Essigäther versetzt und mit 1½ %igem Natrium-Amalgam (mit der doppelten der berechneten Menge Natrium) 24 Stunden am Rückflusskühler auf 160° erhitzt.

Schon nach Verlauf einer Stunde erfolgt die Abscheidung fester Produkte und nach Verlauf der oben angegebenen Zeit erstarrt beim Abkühlen der ganze Kolbeninhalt zu einem Kuchen, von dem sich das Quecksilber durch Abgiessen gut trennen lässt.

Die gebildete Quecksilberverbindung wird durch mehrmaliges Ausziehen mit heissem Benzol isoliert und der Benzolauszug durch Eindampfen konzentriert, worauf die Quecksilberverbindung in glänzenden Blättchen krystallisiert.

Aus der Mutterlauge erhält man durch weiteres Eindampfen noch mehr von der Verbindung.

Analyse.

Eine Analyse der durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigten Substanz ergab folgende Daten:

I. 0,356 g der getrockneten Substanz lieferten 0,568 Kohlensäure und 0,1305 Wasser = 0,1549 Kohlenstoff und 0,0145 Wasserstoff.

II. 1,230 g Substanz ergab 0,6450 Schwefelquecksilber = 0,5560 Quecksilber.

Berechnet für: $Hg(C_6H_4.OC_2H_5)_2$		Gefunden:
C	43,44	43,51
H	4,07	4,07
O	7,24	—
Hg	45,25	45,12

Zur Bestimmung des Quecksilbers wurde die Substanz durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure zersetzt und das Quecksilber in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit als Hg S bestimmt.

Das p-Quecksilberdiphenetyl ist sehr leicht löslich in heissem Benzol und kaltem Chloroform.

Beim langsamen Verdunsten gesättigter Benzollösungen erhält man schöne glänzende Krystalle in Würfelform, die wahrscheinlich dem monoklinen System angehören. In heissem Alkohol ist die Verbindung ziemlich schwer löslich und krystallisiert beim Erkalten daraus in grossen perlmutterglänzenden Blättern. Die reine Verbindung schmilzt bei 135°; eine Bestimmung des spezifischen Gewichts mittelst Pyknometer ergab die Zahl 1,00285.

Halogenderivate.

Die Halogenderivate des p-Quecksilberphenetyls wurden erhalten durch Vermischen alkoholischer Lösungen desselben mit solchen von Quecksilberhalogenverbindungen.

Infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol scheiden sie sich sofort als dicke Niederschläge ab.

---

p-Quecksilberphenetylchlorid.

$$Hg\begin{cases} C_6H_4OC_2H_5 \\ Cl. \end{cases}$$

Diese Verbindung bildet farblose, ganz kleine Nädelchen, die ziemlich schwer in Alkohol löslich sind, dagegen leicht in heissem Benzol und Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 234°.

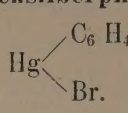
Chlorbestimmung:

0,230 g Substanz ergab 0,090 Chlorsilber = 0,0222 Chlor.

Berechnet:	Gefunden:
Cl. 9,95	9,65

---

p-Quecksilberphenetylbromid.



Schwer löslich in Alkohol, krystallisiert die Verbindung aus Benzol, in dem sie leichter löslich, in kleinen Nädelchen, aus Chloroform in kleinen glänzenden Blättchen und schmilzt bei 241,5°.

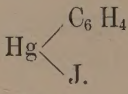
Brombestimmung:

0,344 g Substanz lieferte 0,1562 Bromsilber = 0,0675 Brom.

Berechnet:	Gefunden:
Br. 19,95	19,62

---

p-Quecksilberphenetyljodid.



Bildet ebenfalls ganz kleine, weisse Nädelchen von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie das Chlorid. Schmelzpunkt 216°.

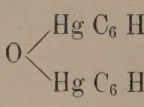
Jodbestimmung:

0,2340 g Substanz ergab 0,1217 Jodsilber = 0,0656 Jod.

Berechnet:	Gefunden:
J. 28,18	28,03

---

p-Quecksilberphenetyloxyd.



Das Oxyd der Quecksilberverbindung wird erhalten, indem man die oben beschriebenen Halogenverbindungen mit wässrigem kohlensaurem Natrium durch Erhitzen in Lösung bringt; aus der Lösung fällt beim Erkalten ein Pulver, das

durch wiederholtes Behandeln mit kohlensaurem Natrium halogenfrei wird.

Umkrystallisiert aus heissem Alkohol bildet die Verbindung kleine weisse Nädelchen, die bei 202° schmelzen und sich leicht in heissem Alkohol, heissem wässrigem Natriumkarbonat, dagegen schwer in Wasser lösen.

In ihren sonstigen Eigenschaften gleicht die Verbindung dem von J. Rabinerson dargestellten Quecksilberanisyloxyd.

Analyse:

0,3942 g Substanz lieferten 0,4191 Kohlensäure und 0,0447 Wasser = 0,1143 Kohlenstoff u. 0,0122 Wasserstoff.

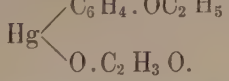
Berechnet:	Gefunden:
C. 29,18	28,99
H. 2,73	3,09

Säure-Derivate.

R. Otto erwähnt in seinen Untersuchungen über Quecksilberdiphenyl, dass durch die Einwirkung der sogenannten fetten Säuren auf aromatische merkurorganische Verbindungen salzartige Verbindungen entstehen, und diese Reaktion eine ganz allgemeine Gültigkeit habe, sowohl für aromatische Merkurverbindungen als auch für solche, die in die Gruppe der fetten Verbindungen gehören.

In folgendem habe ich die Einwirkung einiger fetten Säuren auf das p-Quecksilberdiphenetyl und das von J. Rabinerson dargestellte p-Quecksilberdianisyl, welches mir zur Verfügung stand, untersucht und folgende Derivate erhalten.

p-Quecksilberphenetylacetat.



Die Verbindung erhält man durch Auflösen des Quecksilberdiphenetyls in siedender starker Essigsäure. Nach längerem Stehen krystallisiert die Acetverbindung in rhomboedrischen Täfelchen. Zweckmässiger fällt man aus der Lösung die Verbindung durch Zusatz von Wasser und reinigt sie durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol.

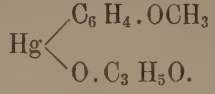
So erhält man lange spiessförmige schöne Nadeln, die meist sternförmig gruppiert sind. Aus heissem Wasser, in dem es etwas löslich ist, krystallisiert das Acetat in kleinen feinen Nädelchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 165°.

Analyse:

0,3642 g Substanz ergaben 0,4202 Kohlensäure und 0,1107 Wasser = 0,1146 Kohlenstoff u. 0,0123 Wasserstoff.

Berechnet:		Gefunden:
C.	31,57	31,47
H.	3,15	3,37

p-Quecksilberanisylpropionat.



Konzentrierte Propionsäure löst das Quecksilberdianisyl in der Siedehitze leicht auf, indem sich Anisol und Propionsäurequecksilberanisyl bilden.

Am besten isoliert man die Verbindung, indem man die Auflösung der Quecksilberverbindung in verdünnte Sodalösung giesst, wodurch die überschüssige Propionsäure als Natriumsalz gelöst wird und die Propionsäure-Quecksilberverbindung ungelöst zurückbleibt.

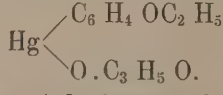
Dieselbe wird durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt und bildet kleine, weisse seidenglänzende Nädelchen, welche unlöslich in kaltem Wasser, dagegen leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Benzol sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 105,5°.

Analyse:

0,4211 g Substanz lieferten 0,4847 Kohlensäure und 0,1233 Wasser = 0,1322 Kohlenstoff u. 0,0137 Wasserstoff.

Berechnet:		Gefunden:
C.	31,57	31,39
H.	3,15	3,25

p-Quecksilberphenetylpropionat.



Diese Verbindung wird ebenso erhalten wie die vorher-

gehende und bildet schöne weisse seidenglänzende Nadeln, von denselben Löslichkeitsverhältnissen wie die Anisylverbindung. Schmelzpunkt 116°.

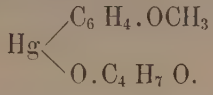
Analyse.

0,3015 g Substanz gaben 0,3685 Kohlensäure und 0,1044 Wasser = 0,1005 Kohlenstoff und 0,0116 Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C. 33,502	33,33
H. 3,55	3,84

---

p-Quecksilberanisylbutyrat.



In konzentrierter Normal-Buttersäure löst sich die Quecksilberverbindung zerfliesslich leicht bei geringem Erhitzen. Das Reaktionsprodukt bildet nach dem Eindampfen einen schmierigen Körper, der aber durch Aufstreichen auf Thonplatten bald fest wurde und ziemlich reine Beschaffenheit annahm. Aus ganz konzentrierten Lösungen dagegen krystallisiert die Buttersäureverbindung nach einigem Stehen in dicken Nadeln.

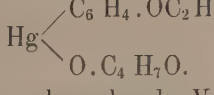
Durch Umkrstystallisieren aus heissem Wasser erhält man kleine weisse Nädelchen, leicht löslich in Alkohol und Benzol, kaum löslich in kaltem Wasser, die bei 108° schmelzen, aber schon bei 105° weich werden.

Analyse:

0,2443 g Substanz lieferten 0,2982 Kohlensäure und 0,0837 Wasser = 0,0813 Kohlenstoff u. 0,0093 Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C. 33,50	33,28
H. 3,55	3,80

p-Quecksilberphenetylbutyrat.



Ebenso wie die vorhergehende Verbindung dargestellt, erhält man aus heissem Wasser ganz kleine weisse Nädelchen,

von denselben Löslichkeitsverhältnissen wie die Anisylverbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 129°.

Analyse:

0,291 g Substanz gaben 0,3743 Kohlensäure und 0,1026 Wasser = 0,1021 Kohlenstoff und 0,0114 Wasserstoff.

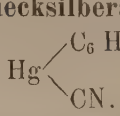
Berechnet:	Gefunden:
C. 35,29	35,08
H. 3,92	3,92

Versuche, durch konzentrierte Ameisensäure Formiate der Quecksilberverbindungen darzustellen, misslangen, da schon bei geringem Erhitzen der ganze organische Bestandteil abgespalten wurde und sich Quecksilber in Form eines grauen Pulvers abschied.

Cyan- und Rhodanderivate.

Die Cyanür- und Rhodanürverbindungen wurden erhalten durch Einwirkung gleicher Moleküle der Quecksilberverbindungen auf solche von Cyan- und Rhodanquecksilber in alkoholischer Lösung. Da bei gewöhnlichem Druck keine Einwirkung stattfand, erhitzte ich gleiche Moleküle der betreffenden Verbindungen mit Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120°.

p-Quecksilberanisylcyanür.



Die Verbindung, auf oben beschriebene Weise erhalten, krystallisiert aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, in kleinen glänzenden Blättchen, die sich in nadelförmigen Reihen gruppieren.

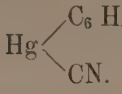
Ziemlich leicht löslich ist sie auch in Benzol und Chloroform, aus ersterem krystallisiert sie in kleinen Nädelchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 167,5°.

Analyse:

0,3856 g Substanz lieferte 15 ccm N. bei 20° und 758 mm Druck, entsprechend 0,017115 g Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N. 4,204	4,43

p-Quecksilberphenetylcyanür.



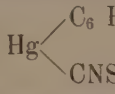
Schöne grosse perlmutterglänzende Blättchen aus Alkohol, in dem die Verbindung sehr leicht löslich ist. Schwerer dagegen löslich in Benzol und Chloroform. Schmelzpunkt 158—159°.

Analyse:

0,5004 g Substanz lieferte 18,3 ccm N. bei 21° und 766 mm Druck, entsprechend 0,02100291 g Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N. 4,03.	4,19

p-Quecksilberanisylsulfocyanür.



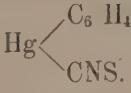
Durch Erhitzen von gleichen Molekülen p-Quecksilberanisyl und Rhodanquecksilber im Rohr auf 120° erhält man einen dunkel gefärbten krystallinischen Körper, der durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten wurde. Die Verbindung bildet dann kleine glänzende Nädelchen, die sehr schwer in Alkohol und Benzol löslich sind und bei langsamen Erhitzen bei 206° schmelzen.

Analyse:

0,2851 g Substanz gab 0,1801 $BaSO_4$ = 0,0247 S.

Berechnet:	Gefunden:
S. 8,76	8,66.

p-Quecksilberphenetylsulfocyanür.



Ebenso wie die Anisylverbindung dargestellt, ist die Phenetylverbindung etwas leichter löslich in Alkohol und Benzol und bildet kleine glänzende Schüppchen. Schmelzpunkt 210°.

Analyse.

0,344 g Substanz gab 0,2096 $BaSO_4$ = 0,0287 S.

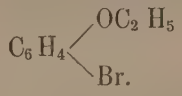
Berechnet:	Gefunden:
S. 8,44	8,35

Ortho-Quecksilberverbindungen des Anisols und des Phenetols.

Um o-Quecksilberverbindungen der Phenoläther zu erhalten, ging ich wieder von den entsprechenden Bromsubstitutionsprodukten der letzteren aus, welche noch nicht dargestellt worden sind und deren Darstellungsweise in folgendem beschrieben werden soll.

---

o-Bromphenetol.



Beim Bromieren von Phenetol erhält man, wie mir meine Versuche zeigten, nur ganz geringe Mengen der Ortho-Verbindung, die sich auch nicht völlig von der Para-Verbindung trennen lassen.

Ich schlug daher den umständlichen aber sichern Weg ein, indem ich mir o-Amidophenetol darstellte und die Amidogruppe mittelst der Sandmeyer'schen Reaktion durch Brom ersetzte.

Zur Gewinnung des o-Phenetidins verfuhr ich nach dem Verfahren von O. Förster[1]), indem ich von dem leicht zugänglichen o-Nitrophenol ausging. Zur Ätherifizierung desselben benutzte ich jedoch nicht Brom- sondern Jodäthyl.

139 g des reinen, bei 45° schmelzenden Produktes wurden mit 56 g festem Kalihydrat und 156 g Jodäthyl in einem Rundkolben am Rückflusskühler ca. 6 Stunden auf dem Wasserbade gekocht; den Kolbeninhalt stellte ich, um keinen Verlust an Jodäthyl zu erleiden, unter einem Überdruck von 200 mm.

Aus dem Reaktionsprodukt fällte ich durch Wasserzusatz den o-Nitrophenoläthyläther als tiefgelbes Öl, das durch

[1]) J. f. pr. Chem. [2] 21,344.

Waschen mit Wasser und Alkali gereinigt, destilliert, und dann mittelst Zinn und konz. Salzsäure zu o-Phenetidin reduziert wurde; ich verfuhr dabei wie Förster, indem ich die Lösung des Zinndoppelsalzes mit sehr viel konz. Natronlauge übersättigte und mit Wasserdämpfen das Amidophenetol aus einem starken Glaskolben überdestillierte.

Ich habe gefunden, dass bei vollkommener Übersättigung mit Alkali ein starkwandiger Glaskolben vollkommen diesem Zwecke genügte, während O. Förster dazu eine Kupferretorte verwandte.

Das durch mehrmalige Destillation gereinigte Produkt vom Siedepunkt 229° wurde in Portionen von 30 g der Sandmeyer'schen Reaktion unterworfen und das gebildete Bromprodukt mit Wasserdämpfen, mit denen es ziemlich leicht flüchtig ist, übergetrieben.

Die Verbindung stellte so ein hellgelbes Öl von eigentümlichen und anhaftenden Geruch dar, das von den nebenbei gebildeten Phenolen durch Schütteln mit einigen Tropfen Alkali befreit wurde.

Einer fraktionierten Destillation unterworfen, siedete der grösste Teil der Verbindung bei 218° und ergab eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich bei einigem Stehen an der Luft etwas braun färbt und ähnlichen, aber intensiveren Geruch besitzt als die entsprechende p-Bromverbindung.

Brombestimmung.

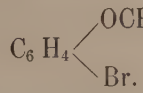
0,2270 g Substanz lieferte 0,2113 Bromsilber, entsprechend 0,0899 Brom.

Berechnet:	Gefunden:
Br. 39,80	39,51

Die Ausbeute war leidlich; aus 30 g des angewandten o-Amidophenetols erhielt ich etwa 18 g reines Bromphenetol.

---

o-Bromanisol.



o-Bromanisol erhielt ich auf analoge Weise aus o-Anisidin, das ich mir nach den Angaben von Mühlhäuser[1]) herstellte.

[1]) An d. Chem. 207,239

Ich habe auch beim Anisidin versucht, das durch die Reduktion des o-Nitranisols mit Zinn und Salzsäure entstandene Zinndoppelsalz mit konz. Natronlauge zu übersättigen und im Dampfstrom zu destillieren, gelangte aber dabei zu weniger guten Resultaten, da das o-Anisidin nicht so leicht flüchtig ist mit Wasserdämpfen wie das Phenetidin.

Daher benutzte ich die alte recht langwierige Methode, das Zinn mit Schwefelwasserstoff auszufällen, wobei ich zum Schluss allerdings keine grosse Ausbeute erzielte.

Das Amidoanisol wurde ebenso wie das Amidophenetol nach der Sandmeyer'schen Reaktion behandelt und so in das o-Bromanisol übergeführt.

Die gereinigte und mehrfach destillierte Verbindung gleicht in ihren Eigenschaften der Äthylverbindung und siedet bei 210°.

Brombestimmung:

0,6370 g Substanz gab 0,6347 Bromsilber, entsprechend 0,2701 Brom.

Berechnet:	Gefunden:
Br. 42,77	42,37

---

o-Quecksilberdiphenetyl.

$Hg(C_6H_4.OC_2H_5)_2$.

o-Bromphenetol, das sich als vollkommen rein und trocken erwies, wurde mit der gleichen Menge käuflichen vorher über Natrium destillierten Xylol und einigen Tropfen Essigäther versetzt und mit $1^1/_2$ %igen Natrium-Amalgam, das die doppelte der berechneten Menge Natrium enthielt, am Rückflusskühler im Ölbade erhitzt. Eine Reaktion trat schon nach einigen Minuten ein und im Verlauf von einer Stunde durfte ich sie, da ich auch nur mit kleinen Mengen des wertvollen Bromproduktes arbeiten konnte, als beendet betrachten.

Es war auch nicht nötig die Temperatur besonders hoch zu nehmen, 130—140° genügten vollkommen. Bei ungenügender Verdünnung des Bromphenetols mit Xylol erhielt ich allemal zum nicht geringsten Teil einen schmierigen Körper, der nicht fest zu bekommen war, kein Quecksilber enthielt und wahrscheinlich ein Diphenetyl sein dürfte.

Die vollkommene Reinheit des Bromproduktes ist natürlich wie bei der Darstellung des p-Quecksilberdiphenetyls auch hier Vorbedingung, um eine günstige Ausbeute zu erhalten, ja um überhaupt eine Reaktion zu erzielen.

Um die gebildete Quecksilberverbindung zu isolieren, verfuhr ich folgendermassen:

Nach dem Erkalten des Kolbeninhalts, goss ich das flüssige Xylol, das einen grossen Teil der Quecksilberverbindung gelöst enthält, vorsichtig ab, und konzentrierte die Lösung durch teilweises Eindampfen, worauf die Verbindung auskrystallisierte.

Die Mutterlauge engte ich durch weiteres Eindampfen, zuletzt im Vacuum noch mehr ein, und gewann so noch eine kleine Menge der Verbindung.

Den festen Kolbeninhalt dagegen, zog ich nach dem Abgiessen des Quecksilbers wiederholt mit heissem Benzol aus, aus welchen Lösungen die Verbindung bei gehöriger Konzentration in kleinen glänzenden Nadeln kystallisierte.

Trotz Einhalten aller oben genannten Bedingungen waren die Ausbeuten sehr geringe:

Aus 25 g Bromprodukt erhielt ich etwa 2—3 g o-Quecksilberdiphenetyl.

Die ganze Menge der Verbindung wurde aus Benzol umkrystallisiert, mit Petroläther gewaschen und so ein vollkommen reiner Körper erhalten.

Analyse:

I. 0,2695 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,4275 Kohlensäure und 0,1018 Wasser, entsprechend 0,1166 Kohlenstoff und 0,0113 Wasserstoff.

II. 1,5220 g Substanz ergab 0,7964 Schwefelquecksilber = 0,6865 Quecksilber.

	Berechnet:	Gefunden:
$Hg(C_6H_4.OC_2H_5)_2$		
C.	43,44	43,27
H.	4,07	4,19
O.	7,24	—
Hg.	45,25	45,105

Die Quecksilberbestimmung wurde in analoger Weise ausgeführt wie bei der Para-Verbindung.

Das o-Quecksilberdiphenetyl bildet schöne glänzende Nädelchen, die in heissem Benzol und Xylol leicht löslich sind, ebenso in kaltem Chloroform.

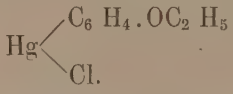
In heissem Alkohol ist die Verbindung ebenfalls leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten in kleinen glänzenden Schüppchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 224°.

Die Halogenderivate des o-Quecksilberdiphenetyls sind leicht darzustellen, indem man berechnete Mengen der Quecksilberverbindung und der entsprechenden Quecksilberhalogenverbindung in alkoholischer Lösung bei gewöhnlichem Druck einige Zeit erhitzt.

Bei einigem Stehen krystallisieren dann die Halogenverbindungen aus; sie sind wie ihre Mutterverbindung viel leichter in Alkohol löslich, als die oben beschriebenen, ihnen entsprechenden Para-Halogenderivate.

---

o-Quecksilberphenetylchlorid.



Das Chlorid bildet glänzende spiessförmige Nadeln aus Alkohol und ist leicht löslich in heissem Benzol und noch mehr in Chloroform.

Die Verbindung schmilzt bei 132°.

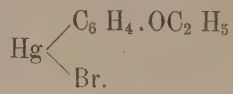
Chorbestimmung:

0,3112 g Substanz lieferte 0,1237 Chlorsilber = 0,0306 Chlor.

Berechnet:	Gefunden:
Cl. 9,95.	9,83.

---

o-Quecksilberphenetylbromid.



Aus der alkoholischen Lösung fällt die Verbindung durch Zusatz von Wasser in ganz kleinen weissen seidenartigen Nädelchen, aus Benzol, in dem sie, wie auch in Chloroform,

leicht löslich ist, krystallisiert sie bei konzentrierter Lösung in vierseitigen glänzenden Prismen, die bei 121° schmelzen.

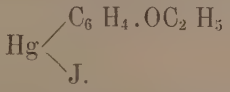
Brombestimmung:

0,2760 g Substanz lieferte 0,1275 Bromsilber = 0,0542 Brom.

Berechnet:	Gefunden:
Br. 19,95.	19,63.

---

o-Quecksilberphenetyljodid



Leicht löslich in Alkohol, krystallisiert die Verbindung daraus in dicken prismatischen Nadeln, aus Benzol, in dem sie schwer löslich ist, in dreiseitigen Prismen und schmilzt bei 111°.

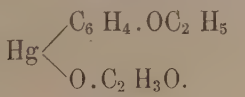
Jodbestimmung:

0,2012 g Substanz lieferte 0,1047 Jodsilber = 0,0565 Jod.

Berechnet:	Gefunden:
J. 28,18.	28,08.

---

o-Quecksilberphenetylacetat.



Das Acetat wurde erhalten durch Auflösen der Quecksilberverbindung in konzentrierter Essigsäure und Fällen mit Wasser.

Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man kleine weisse Täfelchen, die sternförmig gruppiert sind und den Schmelzpunkt 150,5° besitzen.

Analyse:

0,2965 g Substanz lieferten 0,3413 Kohlensäure und 0,0925 Wasser = 0,09308 Kohlenstoff und 0,01024 Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C. 31,57	31,39
H. 3,15	3,46

o-Quecksilberdianisyl.

$Hg(C_6H_4.OCH_3)_2$.

Diese Verbindung wird analog der vorhergehenden dargestellt aus reinem o-Bromanisol, das gehörig mit wasserfreiem Xylol verdünnt, mit teigigem Natriumalgam und einigen Tropfen Essigäther einige Stunden auf 130—140° erhitzt wird.

Auch hier geht die Reaktion bei den entsprechenden Vorsichtsmassregeln sehr leicht vor sich.

Die Isolierung der gebildeten Quecksilberverbindung geschieht auf gleiche Weise wie bei der Phenetylverbindung.

Das o-Quecksilberdianisyl bildet aus Benzol, in dem es sich sehr leicht löst, beim Verdunsten konzentrierter Lösungen schöne prismatische Säulen des monoklinen Systems.

Gleichfalls leicht löslich ist die Verbindung in Chloroform, etwas weniger leicht in heissem Alkohol, aus dem sie in ganz kleinen glänzenden Nädelchen krystallisiert. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 108°.

Analyse:

I. 0,3211 g Substanz lieferten 0,4745 Kohlensäure und 0,1012 Wasser, entsprechend 0,1294 Kohlenstoff und 0,0112 Wasserstoff.

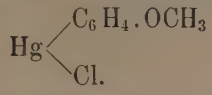
II. 0,4230 g Substanz ergab 0,2363 Schwefelquecksilber = 0,2037 Quecksilber.

Berechnet für: $Hg(C_6H_4.OCH_3)_2$		Gefunden:
C	40,57	40,29
H	3,38	3,49
O	7,73	—
Hg	48,30	48,15

Die Halogenderivate dieser Verbindung wurden auf analoge Weise erhalten, wie die des o-Quecksilberdiphenetyls.

Da sie wie ihre Mutterverbindung in Alkohol leicht löslich sind, unterscheiden sie sich von den ihnen entsprechenden von J. Rabinerson dargestellten Halogenderivaten des p-Quecksilberdianisyls, welche sämtlich in Alkohol sehr schwer löslich sind.

o-Quecksilberanisylchlorid.



Die Verbindung bildet farblose kleine Nädelchen aus Alkohol und ist schwer löslich in kaltem Benzol, dagegen leichter in heissem und in Chloroform, aus welchem letzteren sie in kleinen Täfelchen krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 173—174°.

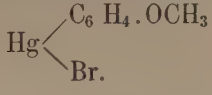
Chlorbestimmung:

0,4508 g Substanz ergab 0,1842 Chlorsilber = 0,0456 Chlor.

Berechnet:	Gefunden:
Cl. 10,36	10,11

---

o-Quecksilberanisylbromid.



Das Bromid gleicht in seinen Eigenschaften der vorhergehenden Verbindung und schmilzt bei 183°.

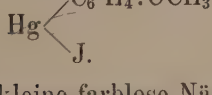
Brombestimmung.

0,5002 g Substanz lieferte 0,2397 Bromsilber = 0,1020 Brom.

Berechnet:	Gefunden:
Br. 20,67	20,39

---

o-Quecksilberanisyljodid.



Bildet ebenfalls kleine farblose Nädelchen von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie das Chlorid. Die Verbindung schmilzt bei 165°.

Jodbestimmung.

0,4251 g Substanz lieferte 0,2289 Jodsilber = 0,1237 Jod.

Berechnet:	Gefunden:
J. 29,26	29,09

o-Quecksilberanisylacetat.

$$Hg\begin{<}C_6H_4.OCH_3\\O.C_2H_3O\end{>}$$

Die Verbindung scheidet sich beim Fällen einer heissen Lösung von o-Quecksilberdianisyl in Eisessig mittelst Wasser aus und krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nädelchen, die bei 123—124° schmelzen.

Analyse:

0,2212 g Substanz lieferten 0,2376 Kohlensäure und 0,0577 Wasser = 0,0648 Kohlenstoff und 0,0064 Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C. 29,50	29,21
H. 2,73	2,89

Borverbindungen.

Da ich zur Darstellung dieser Borverbindungen einer grösseren Quantität Borchlorid bedurfte, habe ich mir dasselbe selbst dargestellt. Dabei geht man am besten vom amorphen Bor aus, das ich nach der Methode von Gattermann[1]) in grösseren Mengen erhalten habe.

Diese Methode beruht auf der Darstellung von amorphem Bor durch Reduktion von Borax mittelst metallischem Magnesium bei hoher Temperatur und liefert ein Produkt, das allerdings nicht reines amorphes Bor, sondern ein Gemisch desselben mit Magnesiumsalzen und Borstickstoff ist und sich zur Darstellung von Borchlorid sehr gut eignet.

Nach diesem Verfahren vermischte ich 100 g ganz trockenen pulverisierten Borax mit 50 g feinem Magnesiumstaub zu einem innigen Gemenge, beschickte damit einen hessischen Tiegel, der dadurch fast bis zum Deckel gefüllt war und fügte darauf noch eine Schicht pulverisierten Borax hinzu, so dass nur noch ein kleiner Raum unter dem Deckel übrig blieb, welchen letzteren ich fest verkittete. Der Tiegel wurde nun in einem Kohlenofen erhitzt und genügte zur Reduktion ein einmaliges Herabbrennen des gefüllten Ofens.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXII, J. 195a.

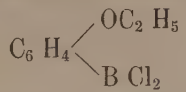
Nach dem Erkalten öffnete ich den Tiegel, was oft nur durch teilweises Zertrümmern desselben möglich war. Die obere Schicht des Inhalts stellte eine geschmolzene feste schwarze Masse dar, während der untere Teil von einer pulvrigen lockeren Masse von grauer Farbe erfüllt war. Um das Reaktionsprodukt von dem unveränderten Borax zu befreien, kochte ich die Masse mehrere Male mit Wasser aus und erhitzte dann zur weiteren Reinigung dieselbe in einem geräumigen Glaskolben mit Salzsäure und zwar um zu starke Gasentwickelung zu vermeiden, erst mit stark verdünnter Salzsäure, dann mit konzentrierter, zuletzt mit ganz starker Säure.

Die ganze Masse wurde dann auf einem Filter behufs Entfernung der Salzsäure mehrfach mit heissem Wasser ausgewaschen und das so erhaltene rohe Borgemenge gepulvert und auf dem Wasserbade gut getrocknet.

Die Chlorierung geschah nach dem Verfahren, das A. Michaelis in seinem ausführlichen Lehrbuch der anorganischen Chemie angiebt und erhielt ich auf diese Weise grössere Mengen von Bortrichlorid, die ich in zugeschmolzenen Röhren zur Entfernung des überschüssigen Chlors mit etwas Quecksilber in Berührung brachte.

---

p-Phenetylborchlorid; p-Oxyätylphenylborchlorid.



Bringt man berechnete Mengen von Borchlorid und p-Quecksilberdiphenetyl im Rohr zusammen, so geht auch hier, wie bei der Einwirkung von Borchlorid auf p-Quecksilberdianisyl schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaktion vor sich. Ein geringer Überschuss von Bortrichlorid schadet nicht und kann leicht wieder entfernt werden. Die Reaktion wird vorteilhaft unterstützt durch mehrfaches Schütteln des Rohrs während einer 5 – 6stündigen Ruhe.

Schon nach einiger Zeit nimmt der ganze Rohrinhalt eine flüssige Consistenz an und es scheidet sich ein schweres Pulver ab, das sich am Boden des Rohrs absetzt. Nach dem Öffnen des letzteren lässt sich die dunkelrote Reaktionsflüssigkeit

ziemlich gut von der festen Substanz, die sich als Quecksilberchlorid erwies, abgiessen und liefert bei der Destillation im luftverdünnten Raum ein reines farbloses, jedoch bald hellrotviolette Färbung annehmendes Produkt, das im Kältegemisch krystallinisch erstarrt und bei + 2° wieder schmilzt.

Der Siedepunkt wurde unter einem Druck von 400 mm bei 220° gefunden.

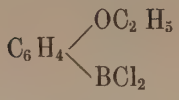
Dieser Körper erwies sich, wie die nachstehende Analyse zeigt, als reines p-Phenetylborchlorid, das an der Luft etwas rauchend, ebenso wie Anisylborchlorid durch Wasser heftige Zersetzung erleidet.

Chlorbestimmung:

Zur Analyse destillierte ich das reine Chlorid in ein vorher gewogenes Stöpselgläschen und zersetzte es darauf in einer mittelgrossen Stöpselflasche, die bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt war.

In der gebildeten Salzsäure wurde das Chlor auf bekannte Weise als Chlorsilber bestimmt.

0,2240 g Substanz ergab 0,3155 Chlorsilber, entsprechend 0,07805 Chlor.

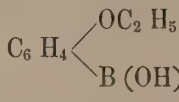
Berechnet:	Gefunden:
	
Cl. 34,97	34,82

Die Einwirkung von Borchlorid auf p-Quecksilberdiphenetyl ist also nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$(C_6H_4OC_2H_5)_2Hg + 2\,BCl_3 = HgCl_2 + 2\,C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\BCl_2\end{cases}$$

---

p-Phenetylborsäure, Oxyäthylphenylborsäure.



Tröpfelt man p-Phenetylborchlorid in kaltes Wasser, so zersetzt es sich unter heftigem Zischen und gelinder Erwärmung zu Phenetylborsäure, die sich als flockige Masse

abscheidet; dabei ist starke Salzsäureentwickelung wahrzunehmen. Durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther, in dem die Säure sehr leicht löslich ist, erhält man nach Verdunsten dieses Lösungsmittels schöne glänzende Krystalle von prismatischer Form; aus heissem Wasser umkrystallisiert erhält man schöne federförmig gruppierte glänzende Nadeln.

Elementaranalyse:

0,2915 g Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,6156 Kohlensäure und 0,1890 Wasser, entsprechend 0,1679 Kohlenstoff und 0,0210 Wasserstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
	$C_6H_4 \begin{cases} OC_2H_5 \\ B(OH)_2 \end{cases}$	
C.	57,83	57,63
H.	6,62	7,02

Borbestimmung.

Zur Abspaltung des organischen Restes wurde eine gewogene Menge der Substanz im zugeschmolzenen Rohr mit Brom und Wasser auf 150° erhitzt, nach Beendigung der Reaktion die Borsäurelösung von dem gebildeten Tribromprodukt abfiltriert und mittelst Ammoniak alkalisch gemacht, wobei die Bromfärbung vollständig verschwindet.

Diese Lösung wurde nun weiter nach dem Verfahren von Marignac[1]) behandelt.

0,5682 g Substanz lieferten 0,8501 $MgO + B_2O_3$.

Dieses Gemisch gelöst, gab nach der Fällung 2,0121 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,7251 Mg O, daher als Differenz gefunden 0,1250 B_2O_3 entsprechend 0,0393 Bor.

	Berechnet:	Gefunden:
B.	6,62	6,91

Da ich eine grössere Menge der Säure darstellte, ging ich nicht vom destillierten reinen Chlorid aus, sondern verfuhr folgendermassen:

Der Rohrinhalt wurde mit wasserfreiem Benzol ausgezogen; die Lösung befreite ich nach dem Filtrieren vom Benzol durch Abdampfen auf dem Wasserbade und zersetzte

[1]) Zeitschrift f. anal. Chemie I, 405.

das Chlorid, das so eine dunkel gefärbte dicke Flüssigkeit darstellt durch langsames Eintragen in Wasser, wobei sich die Säure als schwach rosa gefärbte Masse abscheidet.

Diese wurde wieder mit Äther aufgenommen und nach Verdunsten desselben der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute war leidlich; aus 10 g p-Quecksilberdiphenetyl erhielt ich 3—4 g Phenetylborsäure.

Die Säure löst sich leicht in kaltem Alkohol und heissem Benzol, aus welchem letzteren sie in ganz kleinen glänzenden Nädelchen krystallisiert. Noch leichter löslich ist sie in Äther und heissem Wasser.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 159°. Ebenso wie die p-Anisylborsäure vermag auch die p-Phenetylborsäure keine Salze zu bilden.

Quecksilberchlorid reagiert auf ihre Lösungen analog so, wie auf solche der Phenylborsäure und der p-Anisylborsäure:

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\B(OH)_2\end{cases} + HgCl_2 + H_2O = C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\HgCl\end{cases} + B(OH)_3 + HCl.$$

Ebenso wenig gelang es mir ein Oxyd zu erhalten, da beim Trocknen einer gewogenen Menge ein Exsiccator keine Gewichtsveränderung stattfand und bei erhöhter Temperatur eine Zersetzung vor sich ging, analog wie bei der p-Anisylborsäure.

---

o-Phenetylborsäure.

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\B(OH)_2\end{cases}$$

Um die o-Phenetylborsäure darzustellen, ging ich dem oben angegebenen entsprechend von dem o-Quecksilberdiphenetyl aus.

Berechnete Mengen von der Quecksilberverbindung und Borchlorid wurden im Rohr eingeschlossen. Auch hier ging bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktion vor sich. Das gebildete o-Phenetylborchlorid habe ich jedoch, da mir nur geringes Material zur Verfügung stand, nicht destilliert und

näher untersucht, sondern sogleich zu o-Phenetylborsäure verarbeitet, indem ich wie bei der Gewinnung der entsprechenden p-Verbindung verfuhr.

Der Rohrinhalt wurde mit Benzol wiederholt ausgezogen; die Flüssigkeit darauf, wenn nothwendig, von dem nebenbei entstandenen Quecksilberchlorid abfiltriert und dann durch Abdampfen auf dem Wasserbade vom Benzol befreit.

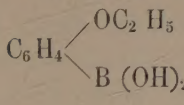
Die auf diese Weise erhaltene dicke dunkelrote Flüssigkeit wurde durch Eintragen in kaltes Wasser zersetzt und die so gebildete o-Phenetylborsäure nach dem Aufnehmen mit Äther und Verdunsten desselben aus heissem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die Verbindung, wenn die Lösung konzentriert genug war, in ganz kleinen weissen Nädelchen ab, die bei langsamen Erhitzen bei 171° schmelzen.

Die Säure zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die entsprechende p-Verbindung und besitzt auch wie letztere nicht die Fähigkeit Salze oder ein Oxyd zu bilden.

Elementaranalyse:

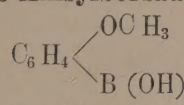
I. 0,3223 g Substanz lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0,6781 Kohlensäure und 0,2007 Wasser, entsprechend 0,1849 Kohlenstoff und 0,0223 Wasserstoff.

II. 0,4211 g Substanz lieferten 0,8903 Kohlensäure und 0,2633 Wasser, entsprechend 0,2428 Kohlenstoff und 0,0292 Wasserstoff.



Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
C. 57,83	57,37	57,65
H. 6,62	6,91	6,93

o-Anisylborsäure.



Zur Darstellung dieser Säure liess ich berechnete Mengen von Borchlorid und o-Quecksilberdianisyl im Rohr auf einander einwirken und verfuhr analog wie bei der Darstellung

der vorigen Verbindung. Das gebildete o-Anisylborchlorid, das ich ebenfalls nicht näher untersucht habe, wurde mit Wasser zu o-Anisylborsäure zersetzt.

Diese Säure, die ebenfalls sehr leicht löslich in heissem Wasser ist, krystallisiert aus letzterem in kleinen glänzenden Blättchen, die bei langsamen Erhitzen bei 165° schmelzen.

Die Verbindung ist ebenso leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, zerfliesslich leicht in Äther.

In ihren andern Eigenschaften gleicht sie vollkommen der ihr entsprechenden p-Anisylborsäure.

Elementaranalyse:

0,2212 g Substanz lieferten 0,4462 Kohlensäure und 0,1216 Wasser, entsprechend 0,1217 Kohlenstoff und 0,0135 Wasserstoff.

Berechnet:		Gefunden:
$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ B(OH)_2 \end{cases}$		
C.	55,26	55,01
H.	5,92	6,10

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Michaelis für das bei meiner Arbeit mir bewiesene Wohlwollen und Interesse auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.